

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract
of Document 2)

(11)Publication number : 2000-182600

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-360384

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 18.12.1998

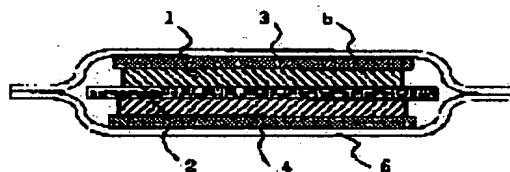
(72)Inventor : NAKAGAWA HIROE
NOSAKA TAKEYOSHI
HARADA YASUSHI

(54) LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize the stabilized battery performance while improving the lifetime of battery by having fine holes in the gel-like electrolyte of at least one of an electrode of a positive electrode and a negative electrode, and filling inside of the fine holes with the liquid electrolyte.

SOLUTION: Positive electrode mix 1 mainly composed of lithium cobaltate as the positive electrode active material is coated on a positive electrode collector 3 formed of an aluminum foil. Negative electrode mix 2 mainly composed of carbon as the negative electrode active material is coated on a negative electrode collector 4 formed of a copper foil. The positive electrode mix 1 and the negative electrode mix 2 are laminated through a separator 5 made of the gel-like electrolyte. A positive electrode active material sheet is impregnated with the electrolyte solution obtained by mixing the two functional acrylate monomer in the electrolyte, and the monomer is polymerized. A surface of the positive electrode mix 1 is formed with a layer of the gel-like electrolyte having a mean thickness of 2 μm . The electrolyte has fine narrow holes having a hole diameter of 1 μm or less, and the gel-like electrolyte and the free liquid electrolyte existing in the fine narrow holes exist together in the micro condition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

Excerpted English
translation of
Document 2)

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A lithium cell characterized by for a gel electrolyte in an electrode having micropore and the liquid-like electrolytic solution existing in this micropore at least in one side in a lithium cell which a positive electrode which contains an electrode active material and a gel electrolyte at least, and a negative electrode were made to counter through a separator containing a gel electrolyte among said positive electrode and a negative electrode.

[Claim 2] electrode of one [at least] of said positive electrode and a negative electrode -- a mixture -- a layer which consists of a gel electrolyte forms in the surface -- having -- *** -- and this electrode -- a mixture -- a lithium cell according to claim 1 characterized by for a gel surface electrolyte layer having micropore and the liquid-like electrolytic solution existing in this micropore.

[Claim 3] at least one of said positive electrode and a negative electrode -- setting -- said electrode -- a mixture -- a lithium cell according to claim 2 with which a gel surface electrolyte layer and a gel electrolyte in an electrode are characterized by really being formed.

[Claim 4] A lithium cell according to claim 1 to 4 characterized by a degree of swelling to an organic solvent of polymer which constitutes a gel electrolyte in said electrode being lower than a degree of swelling to an organic solvent of polymer which constitutes a gel electrolyte in said separator at least in one side among said positive electrode and a negative electrode.

[Claim 5] A lithium cell according to claim 1 to 4 which sets at least to one side among said positive electrode and a negative electrode, and is characterized by compressibility of a gel electrolyte in said electrode being lower than compressibility of a gel electrolyte in said separator.

[Claim 6] A lithium cell according to claim 1 to 4 with which polymer which constitutes a gel electrolyte in said separator is characterized by mainly having structure where compatibility is high, to the electrolytic solution which comes to dissolve lithium salt in an organic solvent.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to amelioration of the electrolyte in the electrode of the lithium cell containing a gel electrolyte in more detail about a lithium cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, pocket equipments, such as a cellular phone, PHS, and a small personal computer, have a miniaturization and remarkable lightweight-izing in connection with progress of electronics technology, and a miniaturization and lightweight-ization are increasingly called for also in the cell as a power supply used for these equipments.

[0003] Although there is a lithium cell as one of the cells expectable for such a use, in addition to the lithium primary cell already put in practical use, research for utilization of a lithium secondary battery, high-capacity-izing, and reinforcement is advanced. Especially as for each conventional lithium cell, various kinds of research and development are made from before for the utilization of the lithium secondary battery of a thin form configuration whose cylindrical shape or square shape used the solid-state or the gel electrolyte to being a center.

[0004] After inserting in the battery case of a cylindrical shape or a square shape a positive electrode, a negative electrode, and the electrode group that consists of a separator in the case of a cylindrical shape or a square shape lithium secondary battery, it is produced through the production process of pouring in the liquid-like electrolytic solution. On the other hand, in a solid electrolyte lithium secondary battery, after making a positive electrode and a negative electrode counter through a solid-state or a gel electrolyte, it is produced by the method of carrying out packing. However, such a solid electrolyte cell had the defect that high rate charge/discharge capability ability and a cycle life were short, as compared with the cylindrical shape or the square shape cell.

[0005] The following factors are mentioned as this cause. That is, in order to pour in the liquid-like electrolytic solution in the case of a cylindrical shape or a square shape cell, reservation of 1×10 to 3 S/cm order to which the lithium ion conductivity in an electrode and a separator is generally said as level required for cell actuation is easy. since [on the other hand,] an electrolyte is a solid-state in the case of a solid electrolyte cell — lithium ion conductivity — a liquid system — comparing — low — not becoming — even if it was the gel electrolyte which did not obtain, but added the organic solvent, made it gel, and raised ionic conductivity, generally reservation of $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ order was difficult. Therefore, there was a defect that charge/discharge capability ability was inferior.

[0006] Furthermore, since the interface between an electrode/separator is a solid-liquid interface in the case of a cylindrical shape or a square shape cell, interfacial resistance is comparatively low. On the other hand, since the interface between an electrode/separator served as contact of solid-states in the case of a solid electrolyte cell, as compared with the cylindrical shape or the square shape cell, interfacial resistance could not but become high. Therefore, migration of the lithium ion between an electrode/separator was checked, and there was a defect that high rate charge/discharge capability ability and a cycle life were short.

[0007] Then, as a gel electrolyte which raised lithium ion conductivity, polyethylene oxide was used for the polymer frame and, conventionally, the gel electrolyte which added the electrolytic solution which becomes this from lithium salt and an organic solvent has been examined most widely. By using for a polymer frame the polyethylene oxide which has lithium ion conductivity, though it is a solid-state, and specifying a mixing ratio with lithium salt or an organic solvent, lithium ion conductivity of the $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ order which is equal to a liquid system electrolyte by current is realized, and the lithium cell using this gel electrolyte has resulted in utilization level mostly.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the lithium cell using polyethylene oxide which was described above showed sufficient cell engine performance at the time of low rate discharge, at the time of high rate discharge, the improvement in lithium ion conductivity and reduction of the interfacial resistance between an electrode/separator still ran short, and there was a trouble that it was difficult to hold the cell engine performance on sufficient level in it. Since polyethylene oxide has the property which restrains a lithium ion when the gel electrolyte which used polyethylene oxide for the polymer frame is especially used also for the electrolyte in an electrode, Since it is easy to swell polyethylene oxide in the organic solvent in an electrolyte when migration of the lithium ion between the inside of the electrolyte in an electrode, or an electrode/separator is checked further, and it becomes easy to generate electronic isolation of an active material particle, There was a trouble that it was difficult to hold the cell engine performance on sufficient level, comparatively also at the time of the charge and discharge in

a low rate.

[0009] Even if this invention is made in view of the above-mentioned trouble and does not need a special manufacturing process etc., the ionic conductivity of the electrolyte in an electrode and a separator is held for 1×10^{-3} S/cm order. And while realizing smooth migration of the lithium ion between the inside of the electrolyte in an electrode, or an electrode/separator By controlling the swelling of the electrolyte in an electrode and holding electronic contact of an active material particle The cell engine performance is held on sufficient level not only at the time of low rate charge and discharge but at the time of high rate discharge, and it aims at offering the lithium cell which can obtain the long lasting and stabilized cell engine performance.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, in a lithium cell which a positive electrode which contains an electrode active material and a gel electrolyte at least, and a negative electrode were made to counter through a separator containing a gel electrolyte, among said positive electrode and a negative electrode, at least in one side, a gel electrolyte in an electrode has micropore, and the 1st of this invention is characterized by the liquid-like electrolytic solution existing in this micropore.

[0011] the 2nd of this invention — electrode of one [at least] of said positive electrode and a negative electrode — a mixture — a layer which consists of a gel electrolyte forms in the surface — having — **** — and this electrode — a mixture — a gel surface electrolyte layer has micropore and it is characterized by the liquid-like electrolytic solution existing in this micropore.

[0012] the 3rd of this invention — at least one of said positive electrode and a negative electrode — setting — said electrode — a mixture — a gel surface electrolyte layer and a gel electrolyte in an electrode are characterized by really being formed.

[0013] The 4th of this invention is characterized by being lower than a degree of swelling to an organic solvent of polymer with which a degree of swelling to an organic solvent of polymer which constitutes a gel electrolyte in said electrode at least in one side constitutes a gel electrolyte in said separator among said positive electrode and a negative electrode.

[0014] The 5th of this invention is set at least to one side among said positive electrode and a negative electrode, and is characterized by compressibility of a gel electrolyte in said electrode being lower than compressibility of a gel electrolyte in said separator.

[0015] The 6th of this invention is characterized by mainly having structure where compatibility is high, to the electrolytic solution with which polymer which constitutes a gel electrolyte in said separator comes to dissolve lithium salt in an organic solvent.

[0016]

[Function] The following operations are expectable with this invention. In at least one of the positive electrode which contains an electrode active material and a gel electrolyte in the 1st at least first, and a negative electrode When the gel electrolyte in an electrode shall have micropore and the liquid-like electrolytic solution shall exist in this micropore While the liquid electrolytic solution of isolation with which the electrolyte in an electrode exists a gel electrolyte and in micropore will be in the condition of being intermingled micro and holding the ionic conductivity of the electrolyte in an electrode for 1×10^{-3} S/cm order at least It becomes possible to realize smooth migration of a lithium ion. Consequently, the cell engine performance can be held on sufficient level also at the time of high rate charge and discharge, and the long lasting and stabilized cell engine performance can be obtained.

[0017] The layer which consists of a gel electrolyte is formed in the surface. moreover, the electrode of one [at least] of the 2nd positive electrode and a negative electrode — a mixture — and this electrode — a mixture — a gel surface electrolyte layer shall have micropore and the liquid-like electrolytic solution shall exist in this micropore — an electrode — a mixture, while surface irregularity disappears with an electrolyte Contact of an electrode and a separator turns into contact of electrolytes in fact, and the interfacial resistance between an electrode/separator is reduced remarkably. Therefore, it becomes possible to realize smooth migration of the lithium ion between an electrode/separator. Consequently, high rate charge/discharge capability ability and the cycle-life engine performance can be raised further.

[0018] further — at least one of the 3rd positive electrode and a negative electrode — setting — an electrode — a mixture — the gel surface electrolyte layer and the gel electrolyte in an electrode are really formed — an electrolyte layer — an electrode — a mixture — even if it not only can acquire the operation by having been formed in the surface effectively, but does not use the special manufacture method — an electrode — a mixture — a surface electrolyte layer can be formed easily.

[0019] Moreover, the degree of swelling to the organic solvent of the polymer which constitutes [4th] the gel electrolyte in an electrode at least in one side among a positive electrode and a negative electrode By considering as a thing lower than the degree of swelling to the organic solvent of the polymer which constitutes the gel electrolyte in a separator It can control the swelling of the electrolyte in the electrode by migration of the organic solvent accompanying migration of the lithium ion in charge and discharge, and it not only becomes possible to hold electronic contact of an active material particle, but can hold electrolytic solution for advance of a cell reaction with the sufficient electrolyte in a separator. Consequently, the stable cell engine performance is not only obtained, but the effect of raising high rate charge/discharge capability ability and the cycle-life engine performance can obtain efficiently. In addition, the degree of swelling said here is defined by the ratio of the polymer volume after the swelling when carrying out fixed time amount immersion and carrying out swelling enough at which it is in a superfluous organic solvent, and the polymer volume in front of swelling in the polymer which constitutes a gel

electrolyte. That is, it means that the volume change of what has a lower degree of swelling the constraint nature of the organic solvent in an electrolyte is low, and according to migration of the organic solvent of a gel electrolyte is also smaller.

[0020] Moreover, also by setting at least to one side among a positive electrode and a negative electrode, and using an electrolyte with which the compressibility of the gel electrolyte in an electrode becomes lower than the compressibility of the gel electrolyte in a separator, the swelling of the electrolyte in the electrode by migration of the organic solvent accompanying migration of the lithium ion in charge and discharge can be controlled, and electronic contact of an active material particle can be held [5th]. Furthermore, although thickness change of the electrode by expansion contraction of an active material particle is also generated in coincidence with advance of a charge-and-discharge reaction, since the compressibility of the electrolyte in a separator is high, when it follows in footsteps of thickness change [an electrode] and the thickness of a separator changes, the rise of the interfacial resistance between an electrode and a separator can be controlled. Consequently, the stable cell engine performance is not only obtained, but the effect of raising high rate charge/discharge capability ability and the cycle-life engine performance can obtain still more efficiently.

[0021] In addition, the compressibility said here is defined by the ratio of the thickness into which it was compressed when compressing a gel electrolyte by a certain fixed pressure, and the thickness before compression. That is, the thing which has low compressibility means that the thickness change by compression is small.

[0022] Furthermore, by mainly having the structure where compatibility is high, to the electrolytic solution with which the polymer which constitutes the gel electrolyte in a separator in the 6th comes to dissolve lithium salt in an organic solvent, a polymer frame can gel easily with the electrolytic solution, and sufficient electrolytic solution for advance of a cell reaction can be held. Consequently, the stable cell engine performance is not only obtained, but there is no danger, such as a liquid spill. Although ethyleneoxide structure, propylene oxide structure, etc. are mentioned as structure where compatibility is high, to the electrolytic solution, for example, it is not limited to this.

[0023] Therefore, since the above operation is acquired in multiplication, this invention can offer easily the lithium cell which was excellent in reliability and was excellent in initial capacity, high rate charge/discharge capability ability, a cycle life, etc.

[0024]

[Example] The details of this invention are explained based on an example below.

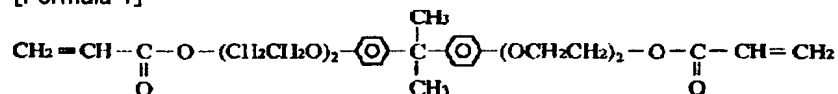
[0025] The cross section of the lithium cell of this invention is shown in drawing 1 .

[0026] the positive electrode with which 1 used as the principal component the cobalt acid lithium which is positive active material in drawing 1 -- it comes to be applied on the positive-electrode charge collector 3 which is a mixture and consists of aluminum foil moreover, the negative electrode with which 2 used as the principal component the carbon which is a negative-electrode active material -- it comes to be applied on the negative-electrode charge collector 4 which is a mixture and consists of copper foil moreover, said positive electrode -- a mixture 1 and a negative electrode -- the laminating of the mixture 2 is carried out through the separator 5 which consists of a gel electrolyte. Furthermore, do in this way, the electrode group which carried out the laminating is closed with a cover, a four way type is closed by heat joining with the aluminum laminate film 6, and it considers as a lithium cell.

[0027] Next, the manufacture method of the lithium cell of the above-mentioned configuration is explained. the start -- a positive electrode -- a mixture 1 is the following, and was made and obtained. after [first,] applying what mixed the acetylene black which is an electric conduction agent with the cobalt acid lithium which is positive active material, and mixed the N-methyl-2-pyrrolidone solution of polyvinylidene fluoride as a binder further on the aluminum foil which is the positive-electrode charge collector 3 -- drying -- a mixture -- the positive-active-material sheet was obtained by pressing so that thickness may be set to 0.1mm. Next, it is one-mol LiBF₄ in 1l. of gamma-butyrolactone. The electrolytic solution which mixed 2 organic-functions acrylate monomer with the structure shown in the dissolved electrolytic solution by ** 1 was produced.

[0028]

[Formula 1]



[0029] Said positive-active-material sheet was immersed in this, and the electrolytic solution was sunk in. Then, the polymerization of the monomer was carried out for the positive-active-material sheet by ejection and electron beam irradiation from the electrolytic solution, and polymer was made to form. the above production process -- a positive electrode -- the mixture 1 was obtained. this time -- a positive electrode -- the layer which consists of a gel electrolyte with an average thickness of 2 micrometers was formed in the surface of a mixture 1.

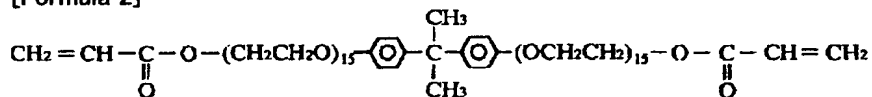
[0030] moreover, a negative electrode -- except for a mixture 2 using copper foil for the negative-electrode charge collector 4 using the carbon which is a negative-electrode active material -- said positive electrode -- it obtained by the same method as a mixture 1. a negative electrode -- the layer which consists of a gel electrolyte with an average thickness of 2 micrometers was formed also in the surface of a mixture 2.

[0031] On the other hand, a separator 5 is the following, and was made and obtained. first, LiBF₄ which is one-mol lithium salt at 1l. of gamma-butyrolactone as an organic solvent 2 organic-functions acrylate monomer with the structure shown in the dissolved electrolytic solution by ** 2 -- mixing -- a positive electrode -- after applying on

a mixture 1, the polymerization of the monomer was carried out by electron beam irradiation, and polymer was made to form and it considered as the gel electrolyte. The separator 5 was obtained according to the above production process.

[0032]

[Formula 2]



[0033] The lithium cell of capacity 10mAh produced by the above raw materials and processes was used as this invention cell A1.

[0034] next, a negative electrode — what is shown in the acrylate monomer which is a raw material for forming the electrolyte used for a mixture 2 at ** 1 — using — a positive electrode — other conditions produced the lithium cell of capacity 10mAh, and used it as this invention cell B1 using what is shown in the acrylate monomer which is a raw material for forming the electrolyte used for a mixture 1, and the electrolyte used for a separator 5 at ** 2 by the same raw material and the same process as this invention cell A1

[0035] moreover, a positive electrode — a mixture 1 and a negative electrode — using what is shown in the acrylate monomer which is a raw material for forming the electrolyte used for a mixture 2, and the electrolyte used for a separator 5 at ** 1, by the same raw material and same process as this invention cell A1, other conditions produced the lithium cell of capacity 10mAh, and used it as this invention cell C1.

[0036] the same — a positive electrode — what is shown in the acrylate monomer which is a raw material for forming a mixture 1 and the electrolyte used for a separator 5 at ** 1 — using — a negative electrode — other conditions produced the lithium cell of capacity 10mAh, and used it as this invention cell D1 using what is shown in the acrylate monomer which is a raw material for forming the electrolyte used for the electrolyte used for a mixture 2 at ** 2 by the same raw material and the same process as this invention cell A1

[0037] furthermore, a positive electrode — a mixture 1 and a negative electrode — using what is shown in the acrylate monomer which is a raw material for forming the electrolyte used for a mixture 2, and the electrolyte used for a separator 5 at ** 2, by the same raw material and same process as this invention cell A1, other conditions produced the lithium cell of capacity 10mAh, and used it as the comparison cell E1.

[0038] At this time, the acrylate monomer shown in ** 1 Since the ethyleneoxide structure where compatibility is high, the alkyl structure where compatibility with an organic solvent is low, and a benzene frame with an organic solvent live together When what is shown in ** 1 is used for the acrylate monomer which is a raw material for forming the electrolyte used for a mixture 2, an electrolyte has the micropore of 1 micrometer or less of apertures. a positive electrode — a mixture 1 and a negative electrode — with a gel electrolyte It was checked that the liquid electrolytic solution of the isolation which exists in micropore is in the condition of being intermingled micro. the ethyleneoxide structure where the acrylate monomer shown in ** 2 on the other hand has high compatibility with an organic solvent — mainly — having — **** — a positive electrode — a mixture 1 and a negative electrode — when what is shown in ** 2 was used for the acrylate monomer which is a raw material for forming a mixture 2 and the electrolyte used for a separator 5, the electrolyte became uniform gel and it was checked it not only does not have micropore, but that the liquid electrolytic solution of isolation does not exist.

[0039] In addition, the degree of swelling to the gamma-butyrolactone of the polymer which hardened the acrylate monomer shown in ** 1 is 115% in volume percentage, and the degree of swelling to the gamma-butyrolactone of the polymer which hardened the acrylate monomer shown in ** 2 is 220% in volume percentage.

[0040] Moreover, the compressibility when compressing the electrolyte formed in 200 micrometers in thickness by the pressure of 1.47×10^6 Pa using the acrylate monomer shown in ** 1 is 53.8% of the thickness before compression, and the compressibility of the electrolyte formed using the acrylate monomer shown in ** 2 is 86.2% of the thickness before compression.

[0041] Next, about these this invention cells A1, B1, C1, and D1 and the comparison cell E1, it discharges with various current values and the relation between the discharge current acquired as a result and discharge capacity is shown in drawing 2. In addition, a test condition discharges to termination voltage 2.7V with various current, after charging to termination voltage 4.2V with 1mA (an equivalent for 0.1CmA) current under the temperature of 20 degrees C, and the percent when setting design capacity of a positive electrode to 100 shows discharge capacity.

[0042] As for this invention cell D1 and the comparison cell E1, drawing 2 showed that even 1mA even of discharge currents was acquired 60 to 70% of design capacity, but even 5mA even of discharge currents was acquired for 85 – 90% of discharge capacity of design capacity by obtaining about 100% of discharge capacity of design capacity by 1mA of discharge currents by this invention cells A1 and B1 to only 30% or less of discharge capacity of design capacity being obtained in 5mA of discharge currents. Moreover, by 1mA of discharge currents, as for this invention cell C1, it turned out that 85% of discharge capacity of design capacity is obtained, and 70% of discharge capacity of design capacity is obtained in 5mA of discharge currents.

[0043] Furthermore, among [A1 and B1] these this invention cells, about the comparison cell E1, a charge-and-discharge cycle trial is performed and the relation between the number of cycles obtained as a result and discharge capacity is shown in drawing 3. In addition, a test condition discharges to termination voltage 2.7V with 1mA current, after charging to termination voltage 4.2V with 1mA current under the temperature of 20 degrees C, and the percent when setting design capacity of a positive electrode to 100 shows discharge capacity.

[0044] From drawing 3, capacity will fall gradually and the comparison cell E1 will be less than 50% of design capacity to 50 cycle eye the early stages of charge and discharge, if 70% of design capacity is obtained and it goes through a cycle. However, although, as for this invention cells A1 and B1, some capacity fall was looked at also even for after 300 cycle progress by about 100% of design capacity not only being obtained from the early stages of charge and discharge but the pan to this, it turned out that 80% or more of design capacity is held.

[0045] The following things can be considered as a reason the result of drawing 2 and drawing 3 was obtained. First, by the comparison cell E1, the electrolyte in a positive electrode and a negative electrode is uniform gel, and since it does not have micropore structure, migration of a lithium ion is difficult. If it furthermore says, since the electrolyte presentation in a positive electrode and a negative electrode and the electrolyte presentation in a separator are the same, the degree of swelling and compressibility to gamma-butyrolactone are quite high identically. Therefore, it is thought difficult to hold the cell engine performance on sufficient level at the time of low rate discharge.

[0046] Since the electrolyte in a positive electrode at least has micropore and a gel electrolyte and the liquid electrolytic solution of the isolation which exists in micropore are in the condition of being intermingled micro, by this invention cell D1, although it is possible to realize smooth migration of a lithium ion on the other hand, the electrolyte presentation in a positive electrode and the electrolyte presentation in a separator are the same, and the degree of swelling and compressibility to gamma-butyrolactone are the same. Therefore, it is thought difficult to hold the cell engine performance on sufficient level at the time of low rate discharge.

[0047] By this invention cell C1, the electrolyte in a negative electrode at least has micropore. Moreover, a gel electrolyte, From the liquid electrolytic solution of the isolation which exists in micropore being in the condition of being intermingled micro Although it is possible to realize smooth migration of a lithium ion, since the structure where compatibility is low is intermingled to the electrolytic solution in the electrolyte in a separator, it is considered to be difficult to hold sufficient electrolytic solution for advance of a cell reaction. Moreover, since the electrolyte presentation in a negative electrode and the electrolyte presentation in a separator are the same and the degree of swelling and compressibility to gamma-butyrolactone are the same, it is difficult to hold electrolytic solution for advance of a cell reaction with the sufficient electrolyte in a separator by migration of the organic solvent accompanying migration of the lithium ion in charge and discharge, and the thickness of a separator does not follow in footsteps of thickness change [the electrode accompanying a charge-and-discharge reaction] further, but it is thought that the interfacial resistance between an electrode/separator is easy to go up. For this reason, it is thought that the effect which made the gel electrolyte in a negative electrode micropore structure is not fully acquired. On the other hand, by this invention cells A1 and B1, at least, the gel electrolyte in a positive electrode and a negative electrode, or a negative electrode has micropore, and since a gel electrolyte and the liquid electrolytic solution of the isolation which exists in micropore are in the condition of being intermingled micro, it is thought possible to realize smooth migration of a lithium ion. Moreover, since the swelling of the electrolyte in the electrode by migration of the organic solvent accompanying migration of the lithium ion in charge and discharge can be controlled since the electrolytic degree of swelling and electrolytic compressibility to gamma-butyrolactone in a negative electrode are lower than the electrolytic degree of swelling and electrolytic compressibility to gamma-butyrolactone in a separator, and electronic contact of an active material particle can be held, it is thought that the good engine performance has been obtained also at the time of high rate discharge. When the thickness of a separator furthermore follows in footsteps of thickness change [the electrode accompanying a charge-and-discharge reaction], it is thought that the rise of the interfacial resistance between an electrode/separator is controlled. Since a polymer frame can gel easily with the electrolytic solution since the polymer which constitutes the electrolyte in a separator mainly has the polyethylene oxide structure where compatibility is high, to the electrolytic solution, if it furthermore says, and sufficient electrolytic solution for advance of a cell reaction can be held, it is thought that the cell engine performance stabilized by even after cycle progress is obtained.

[0048] next, a positive electrode — the surface of a mixture 1, and a negative electrode — the positive electrode and negative electrode which formed the electrolyte layer in the surface of a mixture 2 by various thickness were produced, and by the same raw material and same process as this invention cell A1, other conditions produced the lithium cell of capacity 10mAh, and used it as this invention cells A2-A6.

[0049] The thickness of these this invention cells A1, the positive-electrode top electrolyte layer of A2-A6, and a negative-electrode top electrolyte layer is shown in a table 1.

[0050]

[A table 1]

| 電池種類 | 正極上電解質層厚み | 負極上電解質層厚み |
|-----------|-----------|------------|
| 本発明電池 A 1 | 2 μ m | 2 μ m |
| 本発明電池 A 2 | 2 μ m | 0 μ m |
| 本発明電池 A 3 | 2 μ m | 1 μ m |
| 本発明電池 A 4 | 2 μ m | 10 μ m |
| 本発明電池 A 5 | 2 μ m | 20 μ m |
| 本発明電池 A 6 | 2 μ m | 25 μ m |

[0051] Next, according to the same test condition as drawing 2, it discharges with various current values and the relation between the discharge current acquired as a result and discharge capacity is shown in drawing 4 about these this invention cells A1, and A2-A6.

[0052] As for this invention cell A6, drawing 4 showed that even 5mA even of discharge currents was acquired for 80% or more of discharge capacity of design capacity to only about 70% of discharge capacity of 1mA [of discharge currents] discharge capacity being obtained in this invention cells A1 and A2 - A5 by 5mA of discharge currents.

[0053] as this reason — this invention cell A6 — a negative electrode — a mixture — since the thickness of a surface electrolyte layer is thick, the bulk resistor of an electrolyte layer becomes large and is considered to be inferior to high rate charge/discharge capability ability. therefore, a negative electrode — a mixture — as for the thickness of a surface electrolyte layer, it is desirable that it is 20 micrometers or less.

[0054]

[Effect of the Invention] According to the 1st of this invention, it becomes possible to realize smooth migration of the lithium ion in the electrolyte of an electrode. Therefore, the cell engine performance can be held on sufficient level also at the time of high rate charge and discharge, and the lithium cell of the long lasting and stabilized cell engine performance can be obtained.

[0055] According to the 2nd of this invention, the interfacial resistance between an electrode and a separator is reduced remarkably. Therefore, high rate charge/discharge capability ability and the cycle-life engine performance can be raised further.

[0056] according to the 3rd of this invention — an electrolyte layer — an electrode — a mixture — the operation by having been formed in the surface can be acquired effectively.

[0057] It not only becomes possible to hold electronic contact of an active material particle, but according to the 4th of this invention, it can hold electrolytic solution for advance of a cell reaction with the sufficient electrolyte in a separator. Therefore, the effect of raising high rate charge/discharge capability ability and the cycle-life engine performance can obtain efficiently.

[0058] According to the 5th of this invention, the effect of raising high rate charge/discharge capability ability and the cycle-life engine performance can obtain still more efficiently.

[0059] According to the 6th of this invention, a polymer frame can gel easily with the electrolytic solution, and sufficient electrolytic solution for advance of a cell reaction can be held. Therefore, the stable cell engine performance is not only obtained, but there is no danger, such as a liquid spill.

[0060] Since it is as having described above, even if according to this invention the above effect is acquired multiplication-wise and efficiently and does not need a special manufacturing process etc., the lithium cell excellent in initial capacity and high rate charge/discharge capability ability, and a cycle life can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the cross section of the lithium cell of this invention.

[Drawing 2] It is drawing having shown the discharge current when discharging with various current values, and the relation of discharge capacity about this invention cells A1, B1, and C1 and the comparison cells D1 and E1.

[Drawing 3] It is drawing having shown the number of cycles when performing a charge-and-discharge cycle trial, and the relation of discharge capacity about this invention cells A1 and B1 and the comparison cell E1.

[Drawing 4] It is drawing having shown the discharge current when discharging with various current values, and the relation of discharge capacity about this invention cell A1, and A2-A6.

[Description of Notations]

- 1 Positive Electrode — Mixture
- 2 Negative Electrode — Mixture
- 3 Positive-Electrode Charge Collector
- 4 Negative-Electrode Charge Collector
- 5 Separator
- 6 Aluminum Laminate Film

[Translation done.]

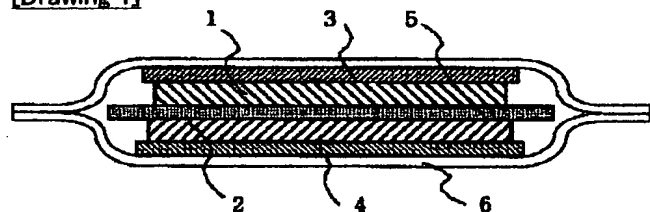
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

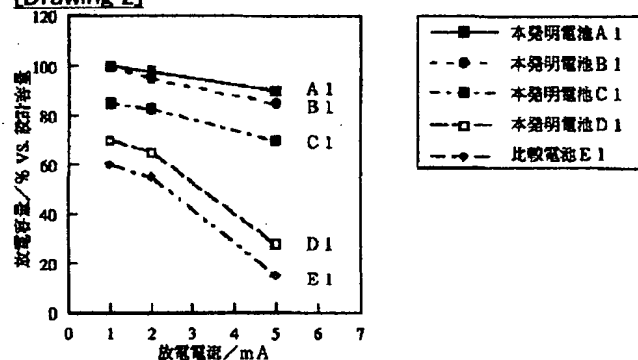
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

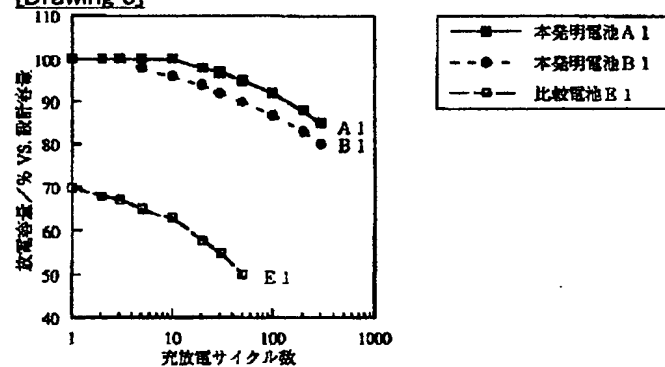
[Drawing 1]



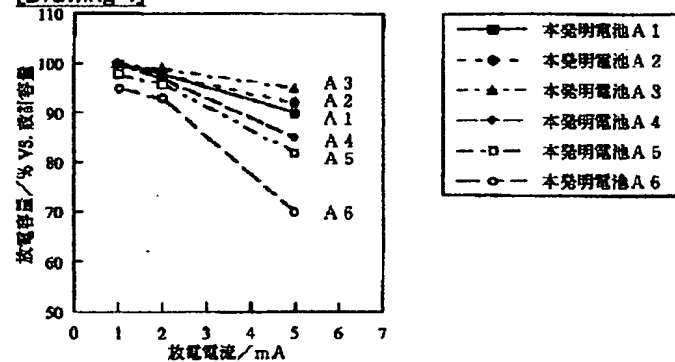
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-182600

(P2000-182600A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

| | | | |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | B 5 H 0 1 4 |
| 10/40 | | 10/40 | B 5 H 0 2 9 |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-360384

(22) 出願日 平成10年12月18日 (1998.12.18)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 中川 裕江

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 野阪 武義

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 原田 寧

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユアサコーポレーション内

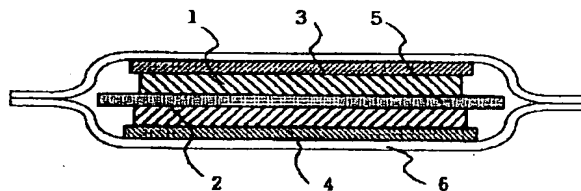
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、ローレート充放電時だけでなく、ハイレート放電時にも電池性能を十分なレベルに保持し、長寿命で安定した電池性能を得ることができるリチウム電池を提供することを目的とする。

【構成】 電極活物質とゲル状の電解質とを少なくとも含む正極および負極を、ゲル状の電解質を含むセパレータを介して対向させたリチウム電池において、前記正極および負極の内少なくとも一方において、電極中のゲル状の電解質が微細孔を有し、この微細孔内に液体状の電解液が存在しているリチウム電池とすることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極活物質とゲル状の電解質とを少なくとも含む正極および負極を、ゲル状の電解質を含むセバレータを介して対向させたリチウム電池において、前記正極および負極の内少なくとも一方において、電極中のゲル状の電解質が微細孔を有し、この微細孔内に液体状の電解液が存在していることを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 前記正極および負極の内少なくとも一方の電極合剤表面にゲル状の電解質からなる層が形成されており、かつ、この電極合剤表面のゲル状の電解質層が微細孔を有し、この微細孔内に液体状の電解液が存在していることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】 前記正極および負極の内少なくとも一方において、前記電極合剤表面のゲル状の電解質層と電極中のゲル状の電解質が、一体形成されていることを特徴とする請求項2記載のリチウム電池。

【請求項4】 前記正極および負極の内少なくとも一方において、前記電極中のゲル状の電解質を構成するポリマーの有機溶媒に対する膨潤度が、前記セバレータ中のゲル状の電解質を構成するポリマーの有機溶媒に対する膨潤度より低いことを特徴とする請求項1乃至4記載のリチウム電池。

【請求項5】 前記正極および負極の内少なくとも一方において、前記電極中のゲル状の電解質の圧縮率が、前記セバレータ中のゲル状の電解質の圧縮率より低いことを特徴とする請求項1乃至4記載のリチウム電池。

【請求項6】 前記セバレータ中のゲル状の電解質を構成するポリマーが、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造を主に有することを特徴とする請求項1乃至4記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム電池に関するもので、さらに詳しくは、ゲル状の電解質を含むリチウム電池の電極中の電解質の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、PHS、小型パーソナルコンピュータなどの携帯機器類は、エレクトロニクス技術の進展に伴って小型化、軽量化が著しく、これらの機器類に用いられる電源としての電池においても小型化、軽量化が求められるようになってきている。

【0003】このような用途に期待できる電池の1つとしてリチウム電池があるが、既に実用化されているリチウム一次電池に加えて、リチウム二次電池の実用化、高容量化、長寿命化のための研究が進められている。特に、従来のリチウム電池はいずれも円筒形あるいは角形が中心であるのに対し、固体またはゲル状電解質を用いた薄形形状のリチウム二次電池の実用化のために、従来より各種の研究開発がなされている。

【0004】円筒形あるいは角形リチウム二次電池の場合、正極、負極、およびセバレータからなる極群を円筒形あるいは角形の電槽に挿入した後、液体状の電解液を注液するという工程を経て作製される。これに対し、固体電解質リチウム二次電池においては、正極と負極を固体あるいはゲル状の電解質を介して対向させた後、パッキングする方法で作製される。しかし、このような固体電解質電池は、円筒形あるいは角形電池に比較して、ハイレート充放電性能やサイクル寿命が短いという欠点があった。

【0005】この原因として、以下のような要因が挙げられる。すなわち、円筒形あるいは角形電池の場合、液体状の電解液を注液するため、電極およびセバレータ中のリチウムイオン伝導度が、一般に電池作動に必要なレベルと言われる $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーの確保が容易である。これに対し、固体電解質電池の場合、電解質が固体のため、リチウムイオン伝導度が液系に比較して低くならざるを得ず、有機溶媒を加えてゲル状にし、イオン伝導度を向上させたゲル電解質であっても、一般に $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーの確保は困難であった。そのため、充放電性能が劣るという欠点があった。

【0006】さらに、円筒形あるいは角形電池の場合、電極/セバレータ間の界面が固液界面であるため、界面抵抗は比較的低い。これに対し、固体電解質電池の場合、電極/セバレータ間の界面が固体同士の接触となるため、円筒形あるいは角形電池に比較して界面抵抗が高くならざるを得なかった。そのため、電極/セバレータ間のリチウムイオンの移動が阻害され、ハイレート充放電性能やサイクル寿命が短いという欠点があった。

【0007】そこで従来より、リチウムイオン伝導度を向上させたゲル電解質として、ポリエチレンオキシサイドをポリマー骨格に用い、これにリチウム塩および有機溶媒からなる電解液を加えたゲル電解質が最も広く検討されてきた。固体でありながらリチウムイオン伝導性を有するポリエチレンオキシサイドをポリマー骨格に用い、リチウム塩や有機溶媒との混合比を規定することにより、現在までに液系電解質に匹敵する $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーのリチウムイオン伝導度を実現しており、このゲル電解質を用いたリチウム電池は、ほぼ実用化レベルに至っている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記したようなポリエチレンオキシサイドを用いたリチウム電池は、ローレート放電時には十分な電池性能を示すが、ハイレート放電時には、今なおリチウムイオン伝導度の向上および電極/セバレータ間の界面抵抗の低減が不足しており、電池性能を十分なレベルに保持することが困難であるという問題点があった。特に、電極中の電解質にもポリエチレンオキシサイドをポリマー骨格に用いたゲル電解質を用いた場合、ポリエチレンオキシサイドがリチウムイ

オンを拘束する性質を持つため、電極中の電解質内や電極／セパレータ間のリチウムイオンの移動がさらに阻害される上、ポリエチレンオキサイドが電解質中の有機溶媒に膨潤しやすく、活物質粒子の電子的な孤立が発生しやすくなるため、比較的ローレートでの充放電時にも電池性能を十分なレベルに保持することが困難であるという問題点があった。

【0009】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、特殊な製造工程などを必要としなくても電極およびセパレータ中の電解質のイオン伝導度を 1×10^{-3} S/cmオーダーに保持し、かつ、電極中の電解質内や電極／セパレータ間のリチウムイオンのスムーズな移動を実現するとともに、電極中の電解質の膨潤を抑制し、活物質粒子の電子的な接触を保持することにより、ローレート充放電時だけでなく、ハイレート放電時にも電池性能を十分なレベルに保持し、長寿命で安定した電池性能を得ることができるリチウム電池を提供することを目的としたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の第1は、電極活物質とゲル状の電解質とを少なくとも含む正極および負極を、ゲル状の電解質を含むセパレータを介して対向させたリチウム電池において、前記正極および負極の内少なくとも一方において、電極中のゲル状の電解質が微細孔を有し、この微細孔内に液体状の電解液が存在していることを特徴とするものである。

【0011】本発明の第2は、前記正極および負極の内少なくとも一方の電極合剤表面にゲル状の電解質からなる層が形成されており、かつ、この電極合剤表面のゲル状の電解質層が微細孔を有し、この微細孔内に液体状の電解液が存在していることを特徴とするものである。

【0012】本発明の第3は、前記正極および負極の内少なくとも一方において、前記電極合剤表面のゲル状の電解質層と電極中のゲル状の電解質が、一体形成されていることを特徴とするものである。

【0013】本発明の第4は、前記正極および負極の内少なくとも一方において、前記電極中のゲル状の電解質を構成するポリマーの有機溶媒に対する膨潤度が、前記セパレータ中のゲル状の電解質を構成するポリマーの有機溶媒に対する膨潤度より低いことを特徴とするものである。

【0014】本発明の第5は、前記正極および負極の内少なくとも一方において、前記電極中のゲル状の電解質の圧縮率が、前記セパレータ中のゲル状の電解質の圧縮率より低いことを特徴とするものである。

【0015】本発明の第6は、前記セパレータ中のゲル状の電解質を構成するポリマーが、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造を主とすることを特徴とするものである。

【0016】

【作用】本発明により、以下のような作用が期待できる。まず第1に、電極活物質とゲル状の電解質とを少なくとも含む正極および負極の内少なくとも一方において、電極中のゲル状の電解質が微細孔を有し、この微細孔内に液体状の電解液が存在しているものとするにより、電極中の電解質が、ゲル状の電解質と、微細孔内に存在する遊離の液体状電解液がミクロに混在する状態となり、電極中の電解質のイオン伝導度を少なくとも 1×10^{-3} S/cmオーダーに保持すると共に、リチウムイオンのスムーズな移動を実現することが可能となる。その結果、ハイレート充放電時にも電池性能を十分なレベルに保持し、長寿命で安定した電池性能を得ることができる。

【0017】また第2に、正極および負極の内少なくとも一方の電極合剤表面にゲル状の電解質からなる層が形成されており、かつ、この電極合剤表面のゲル状の電解質層が微細孔を有し、この微細孔内に液体状の電解液が存在しているものとするにより、電極合剤表面の凹凸が電解質により消失されると共に、電極とセパレータの接触は実際には電解質同士の接触となり、電極／セパレータ間の界面抵抗は著しく低減される。そのため、電極／セパレータ間のリチウムイオンのスムーズな移動を実現することが可能となる。その結果、ハイレート充放電性能やサイクル寿命性能をさらに向上させることができる。

【0018】さらに第3に、正極および負極の内少なくとも一方において、電極合剤表面のゲル状の電解質層と電極中のゲル状の電解質が、一体形成されていることにより、電解質層が電極合剤表面に形成されたことによる作用を効果的に得ることができるだけでなく、特殊な製造方法を用いなくても電極合剤表面の電解質層を簡単に形成することができる。

【0019】また第4に、正極および負極の内少なくとも一方において、電極中のゲル状の電解質を構成するポリマーの有機溶媒に対する膨潤度が、セパレータ中のゲル状の電解質を構成するポリマーの有機溶媒に対する膨潤度より低いものとするにより、充放電中のリチウムイオンの移動に伴う有機溶媒の移動による電極中の電解質の膨潤を抑制し、活物質粒子の電子的な接触を保持することが可能となるだけでなく、セパレータ中の電解質が電池反応の進行に十分な電解液を保持することができる。その結果、安定した電池性能が得られるだけでなく、ハイレート充放電性能やサイクル寿命性能を向上させる効果が効率よく得ることができる。なお、ここで言う膨潤度とは、ゲル状の電解質を構成するポリマーを、過剰の有機溶媒中にある一定時間浸漬し、充分膨潤させたときの膨潤後のポリマー体積と膨潤前のポリマー体積の比で定義されるものである。即ち、膨潤度が低いものは電解質中の有機溶媒の拘束性が低く、ゲル電解質の

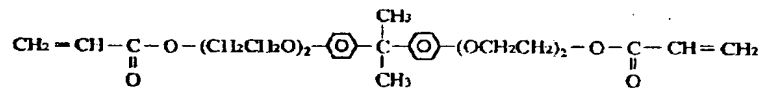
有機溶媒の移動による体積変化も小さいことを意味する。

【0020】また第5に、正極および負極の内少なくとも一方において、電極中のゲル状の電解質の圧縮率が、セパレータ中のゲル状の電解質の圧縮率より低くなるような電解質を用いることによっても、充放電中のリチウムイオンの移動に伴う有機溶媒の移動による電極中の電解質の膨潤を抑制し、活物質粒子の電子的な接触を保持することができる。さらに、充放電反応の進行に伴い活物質粒子の膨張収縮による電極の厚さ変化も同時に発生しているが、セパレータ中の電解質の圧縮率が高いために、電極の厚さ変化に追従してセパレータの厚さが変化することにより、電極とセパレータとの間の界面抵抗の上昇を抑制することができる。その結果、安定した電池性能が得られるだけでなく、ハイレート充放電性能やサイクル寿命性能を向上させる効果がさらに効率よく得ることができる。

【0021】なお、ここで言う圧縮率とは、ゲル電解質を、ある一定の圧力で圧縮したときの圧縮された厚さと圧縮前の厚さの比で定義されるものである。即ち、圧縮率が低いものほど圧縮による厚さ変化が小さいことを意味する。

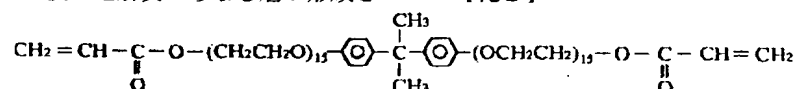
【0022】さらに第6に、セパレータ中のゲル状の電解質を構成するポリマーが、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる電解液に対して親和性が高い構造を主に有することにより、ポリマー骨格が電解液と容易にゲル化し、かつ、電池反応の進行に十分な電解液を保持することができる。その結果、安定した電池性能が得られるだけでなく、漏液などの危険性もない。電解液に対して親和性が高い構造としては、例えば、エチレンオキサイド構造やプロピレンオキサイド構造などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0023】従って、本発明は、以上の作用が相乗的に*



【0029】これに前記正極活物質シートを浸漬し、電解質溶液を含浸した。続いて、電解質溶液から正極活物質シートを取り出し、電子線照射によりモノマーを重合させてポリマーを形成させた。以上の工程により正極合剤1を得た。このとき、正極合剤1の表面には、平均厚さ2μmのゲル状の電解質からなる層が形成されていた。

【0030】また、負極合剤2は負極活物質であるカーボンを用い、負極集電体4に銅箔を用いる以外は前記正極合剤1と同様の方法により得た。負極合剤2の表面にも平均厚さ2μmのゲル状の電解質からなる層が形成さ*



*得られるため、信頼性に優れ、かつ、初期容量やハイレート充放電性能、サイクル寿命などに優れたリチウム電池を容易に提供することができるものである。

【0024】

【実施例】以下に本発明の詳細について、実施例に基づき説明する。

【0025】図1に本発明のリチウム電池の断面図を示す。

【0026】図1において、1は正極活物質であるコバルト酸リチウムを主成分とした正極合剤であり、アルミ箔からなる正極集電体3上に塗布されてなる。また、2は負極活物質であるカーボンを主成分とした負極合剤であり、銅箔からなる負極集電体4上に塗布されてなる。また、前記正極合剤1と負極合剤2は、ゲル電解質からなるセパレータ5を介して積層されている。さらに、このようにして積層した極群をアルミラミネートフィルム6で覆い、四方を熱溶着により封止し、リチウム電池としたものである。

【0027】次に、上記構成のリチウム電池の製造方法を説明する。はじめに、正極合剤1は以下のようにして得た。まず、正極活物質であるコバルト酸リチウムと、導電剤であるアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合したものを正極集電体3であるアルミ箔上に塗布した後、乾燥し、合剤厚みが0.1mmとなるようにプレスすることにより、正極活物質シートを得た。次に、γ-ブチロラクトン1リットルに1モルのLiBF₄を溶解した電解液に化1で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを混合した電解質溶液を作製した。

【0028】

【化1】

※れていた。

【0031】一方、セパレータ5は以下のようにして得た。まず、有機溶媒としてのγ-ブチロラクトン1リットルに1モルのリチウム塩であるLiBF₄を溶解した電解液に、化2で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを混合し、正極合剤1上に塗布した後、電子線照射によりモノマーを重合させてポリマーを形成させ、ゲル状の電解質とした。以上の工程によりセパレータ5を得た。

【0032】

【化2】

【0033】以上のような原料および製法により作製した容量10mAhのリチウム電池を、本発明電池A1とした。

【0034】次に、負極合剤2に用いる電解質を形成するための原料であるアクリレートモノマーに化1に示すものを用い、正極合剤1に用いる電解質とセパレータ5に用いる電解質を形成するための原料であるアクリレートモノマーに化2に示すものを用い、その他の条件は本発明電池A1と同一の原料および製法により、容量10mAhのリチウム電池を作製し、本発明電池B1とした。

【0035】また、正極合剤1および負極合剤2に用いる電解質とセパレータ5に用いる電解質を形成するための原料であるアクリレートモノマーに化1に示すものを用い、その他の条件は本発明電池A1と同一の原料および製法により、容量10mAhのリチウム電池を作製し、本発明電池C1とした。

【0036】同様に、正極合剤1とセパレータ5に用いる電解質を形成するための原料であるアクリレートモノマーに化1に示すものを用い、負極合剤2に用いる電解質に用いる電解質を形成するための原料であるアクリレートモノマーに化2に示すものを用い、その他の条件は本発明電池A1と同一の原料および製法により、容量10mAhのリチウム電池を作製し、本発明電池D1とした。

【0037】さらに、正極合剤1および負極合剤2に用いる電解質とセパレータ5に用いる電解質を形成するための原料であるアクリレートモノマーに化2に示すものを用い、その他の条件は本発明電池A1と同一の原料および製法により、容量10mAhのリチウム電池を作製し、比較電池E1とした。

【0038】このとき、化1に示すアクリレートモノマーは、有機溶媒との親和性が高いエチレンオキサイド構造と、有機溶媒との親和性が低いアルキル構造およびベンゼン骨格とが共存しているので、正極合剤1および負極合剤2に用いる電解質を形成するための原料であるアクリレートモノマーに化1に示すものを用いた場合、電解質は孔径1μm以下の微細孔を有し、ゲル状の電解質と、微細孔内に存在する遊離の液体状電解液がミクロに混在する状態となっていることが確認された。一方、化2に示すアクリレートモノマーは、有機溶媒との親和性が高いエチレンオキサイド構造を主に有しており、正極合剤1および負極合剤2、セパレータ5に用いる電解質を形成するための原料であるアクリレートモノマーに化2に示すものを用いた場合、電解質は一樣なゲル状となり、微細孔を有さないだけでなく遊離の液体状電解液も存在しないことが確認された。

【0039】なお、化1に示すアクリレートモノマーを硬化したポリマーのγ-ブチロラクトンに対する膨潤度は、体積百分率で115%であり、化2に示すアクリレ

ートモノマーを硬化したポリマーのγ-ブチロラクトンに対する膨潤度は、体積百分率で220%である。

【0040】また、化1に示すアクリレートモノマーを用い、厚さ200μmに形成した電解質を1.47×10⁶Paの圧力で圧縮したときの圧縮率は、圧縮前の厚さの53.8%であり、化2に示すアクリレートモノマーを用いて形成した電解質の圧縮率は、圧縮前の厚さの86.2%である。

【0041】次に、これらの本発明電池A1、B1、C1、D1および比較電池E1について、各種電流値で放電を行い、その結果得られた放電電流と放電容量の関係を図2に示す。なお、試験条件は、20℃の温度下で1mA(0.1CmA相当)の電流で終止電圧4.2Vまで充電した後、各種電流で終止電圧2.7Vまで放電したものであり、放電容量は正極の設計容量を100としたときのパーセントで示している。

【0042】図2から、本発明電池D1、比較電池E1は、放電電流1mAでも設計容量の60~70%しか得られず、放電電流5mAでは設計容量の30%以下の放電容量しか得られないのに対し、本発明電池A1およびB1では放電電流1mAでは設計容量のほぼ100%の放電容量が得られ、放電電流5mAでも設計容量の85~90%の放電容量が得られることが分かった。また、本発明電池C1は放電電流1mAでは設計容量の85%の放電容量が得られ、放電電流5mAでは設計容量の70%の放電容量が得られることが分かった。

【0043】さらに、これらの本発明電池の内A1、B1および比較電池E1について、充放電サイクル試験を行い、その結果得られたサイクル数と放電容量の関係を図3に示す。なお、試験条件は、20℃の温度下で1mAの電流で終止電圧4.2Vまで充電した後、1mAの電流で終止電圧2.7Vまで放電したものであり、放電容量は正極の設計容量を100としたときのパーセントで示している。

【0044】図3から、比較電池E1は充放電初期は設計容量の70%が得られ、サイクルを経過すると徐々に容量が低下し、50サイクル目に設計容量の50%を下回る。しかし、これに対して本発明電池A1、B1は充放電初期より設計容量のほぼ100%が得られるだけでなく、さらに300サイクル経過後も若干の容量低下が見られるが、設計容量の80%以上が保持されることが分かった。

【0045】図2および図3の結果が得られた理由として、以下のことが考えられる。まず、比較電池E1では、正極および負極中の電解質が一樣なゲル状であり、微細孔構造を有さないことから、リチウムイオンの移動が困難である。さらにいえば、正極および負極中の電解質組成とセパレータ中の電解質組成が同一であるため、γ-ブチロラクトンに対する膨潤度や圧縮率が同一であり、かつ、かなり高くなっている。そのため、ローレー

ト放電時においてでさえ電池性能を十分なレベルに保持することが困難になっていると考えられる。

【0046】一方、本発明電池D1では、少なくとも正極中の電解質は微細孔を有し、ゲル状の電解質と、微細孔内に存在する遊離の液体状電解液がミクロに混在する状態となっていることから、リチウムイオンのスムーズな移動を実現することが可能となっているものの、正極中の電解質組成とセパレータ中の電解質組成が同一であり、γ-ブチロラクトンに対する膨潤度や圧縮率が同一である。そのため、ローレート放電時においてでさえ電池性能を十分なレベルに保持することが困難になっていると考えられる。

【0047】また、本発明電池C1では、少なくとも負極中の電解質は微細孔を有し、ゲル状の電解質と、微細孔内に存在する遊離の液体状電解液がミクロに混在する状態となっていることから、リチウムイオンのスムーズな移動を実現することが可能となっているものの、セパレータ中の電解質に電解液に対して親和性が低い構造が混在しているため、電池反応の進行に十分な電解液を保持することが困難になっていると考えられる。また、負極中の電解質組成とセパレータ中の電解質組成が同一であるため、充放電中のリチウムイオンの移動に伴う有機溶媒の移動によりセパレータ中の電解質が電池反応の進行に十分な電解液を保持することが困難であり、さらに充放電反応に伴う電極の厚さ変化にセパレータの厚さが追従せず、電極/セパレータ間の界面抵抗が上昇しやすくなっているものと考えられる。このため、負極中のゲル状の電解質を微細孔構造とした効果が充分に得られないものと考えられる。これに対し、本発明電池A1およびB1では、少なくとも正極および負極中もしくは*

* 負極中のゲル状の電解質は微細孔を有し、ゲル状の電解質と、微細孔内に存在する遊離の液体状電解液がミクロに混在する状態となっていることから、リチウムイオンのスムーズな移動を実現することが可能となっていると考えられる。また、負極中の電解質のγ-ブチロラクトンに対する膨潤度や圧縮率がセパレータ中の電解質のγ-ブチロラクトンに対する膨潤度や圧縮率よりも低いいため、充放電中のリチウムイオンの移動に伴う有機溶媒の移動による電極中の電解質の膨潤を抑制し、活物質粒子の電子的な接触を保持することができるため、ハイレート放電時にも良好な性能を得ることができているものと考えられる。さらに充放電反応に伴う電極の厚さ変化にセパレータの厚さが追従することにより、電極/セパレータ間の界面抵抗の上昇を抑制するものと考えられる。さらにいえば、セパレータ中の電解質を構成するポリマーが、電解液に対して親和性が高いポリエチレンオキサイド構造を主に有するため、ポリマー骨格が電解液と容易にゲル化し、かつ、電池反応の進行に十分な電解液を保持することができるため、サイクル経過後も安定した電池性能が得られるものと考えられる。

【0048】次に、正極合剤1の表面および負極合剤2の表面に電解質層を各種厚さで形成した正極および負極を作製し、その他の条件は本発明電池A1と同一の原料および製法により、容量10mAhのリチウム電池を作製し、本発明電池A2～A6とした。

【0049】これらの本発明電池A1およびA2～A6の正極上電解質層および負極上電解質層の厚さを表1に示す。

【0050】

【表1】

| 電池種類 | 正極上電解質層厚み | 負極上電解質層厚み |
|---------|-----------|-----------|
| 本発明電池A1 | 2 μm | 2 μm |
| 本発明電池A2 | 2 μm | 0 μm |
| 本発明電池A3 | 2 μm | 1 μm |
| 本発明電池A4 | 2 μm | 10 μm |
| 本発明電池A5 | 2 μm | 20 μm |
| 本発明電池A6 | 2 μm | 25 μm |

【0051】次に、これらの本発明電池A1およびA2～A6について、図2と同様の試験条件で、各種電流値で放電を行い、その結果得られた放電電流と放電容量の関係を図4に示す。

【0052】図4から、本発明電池A6は、放電電流5mAでは放電電流1mAでの放電容量の70%程度の放

電容量しか得られないのに対し、本発明電池A1およびA2～A5では、放電電流5mAでも設計容量の80%以上の放電容量が得られることが分かった。

【0053】この理由として、本発明電池A6は、負極合剤表面の電解質層の厚さが厚いため、電解質層のバルク抵抗が大きくなり、ハイレート充放電性能に劣ると考

えられる。従って、負極合剤表面の電解質層の厚さは、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0054】

【発明の効果】本発明の第1によれば、電極の電解質中のリチウムイオンのスムーズな移動を実現することが可能となる。従って、ハイレート充放電時にも電池性能を充分なレベルに保持し、長寿命で安定した電池性能のリチウム電池を得ることができる。

【0055】本発明の第2によれば、電極とセパレータ間の界面抵抗が著しく低減される。そのため、ハイレート充放電性能やサイクル寿命性能をさらに向上させることができる。

【0056】本発明の第3によれば、電解質層が電極合剤表面に形成されたことによる作用を効果的に得ることができる。

【0057】本発明の第4によれば、活物質粒子の電子的な接触を保持することが可能となるだけでなく、セパレータ中の電解質が電池反応の進行に充分な電解液を保持することができる。従って、ハイレート充放電性能やサイクル寿命性能を向上させる効果が効率よく得ることができる。

【0058】本発明の第5によれば、ハイレート充放電性能やサイクル寿命性能を向上させる効果がさらに効率よく得ることができる。

【0059】本発明の第6によれば、ポリマー骨格が電解液と容易にゲル化し、かつ、電池反応の進行に充分な*

* 電解液を保持することができる。従って、安定した電池性能が得られるだけでなく、漏液などの危険性もない。

【0060】上記したとおりであるから、本発明によれば以上の効果が相乗的かつ効率よく得られ、特殊な製造工程などを必要としなくても初期容量およびハイレート充放電性能、サイクル寿命に優れたリチウム電池を提供することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム電池の断面図である。

10 【図2】本発明電池A1、B1、C1および比較電池D1、E1について、各種電流値で放電を行ったときの放電電流と放電容量の関係を示した図である。

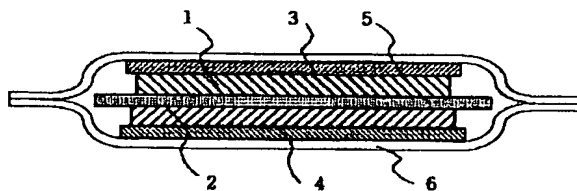
【図3】本発明電池A1、B1および比較電池E1について、充放電サイクル試験を行ったときのサイクル数と放電容量の関係を示した図である。

【図4】本発明電池A1およびA2～A6について、各種電流値で放電を行ったときの放電電流と放電容量の関係を示した図である。

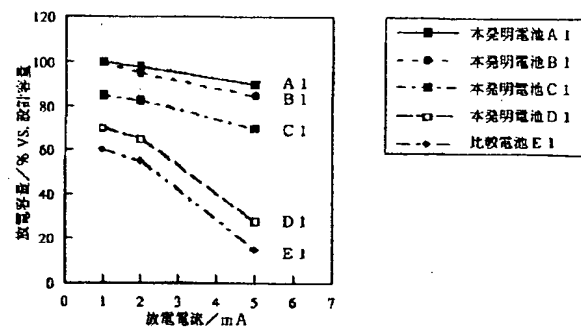
【符号の説明】

- 1 正極合剤
- 2 負極合剤
- 3 正極集電体
- 4 負極集電体
- 5 セパレータ
- 6 アルミラミネートフィルム

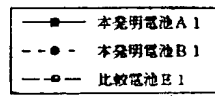
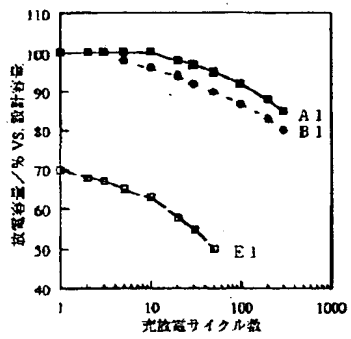
【図1】



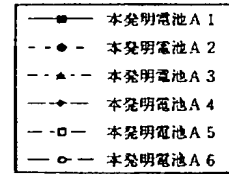
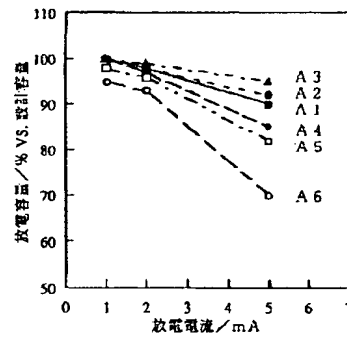
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H014 AA01 AA06 BB08 CC01 EE02
 HH00 HH01
 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AM03
 AM07 AM16 CJ22 DJ04 DJ13
 EJ12 HJ00